

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-259924

(43)公開日 平成9年(1997)10月3日

(51) Int.Cl.⁶
H 01 M 10/40

6/18

識別記号

序内整理番号

F I
H 01 M 10/40

技術表示箇所
B
A
E

6/18

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全5頁)

(21)出願番号 特願平8-94653

(22)出願日 平成8年(1996)3月26日

(71)出願人 000004226
日本電信電話株式会社
東京都新宿区西新宿三丁目19番2号

(71)出願人 000107387
ジャパンゴアテックス株式会社
東京都世田谷区赤堤1丁目42番5号

(72)発明者 市野 敏弘
東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
電信電話株式会社内

(72)発明者 竹下 幸俊
東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
電信電話株式会社内

(74)代理人 弁理士 中本 宏 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】複合高分子電解質膜

(57)【要約】

【課題】イオン伝導性と機械的強度が高い高分子固体電解質を提供する。

【解決手段】延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜の内部細孔中に有機電解液と高分子からなる高分子ゲルを担持させた複合高分子電解質膜。高分子ゲルの高分子成分は、架橋構造を持ったもの、構造式: R₁ R₂ C = C R₃ COOR₄、又はR₁ R₂ C = C R₃ OCOR₄ (各Rは同一又は異なり、水素又は1価の有機基)で表される化合物の重合体を含むものが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜の内部細孔中に有機電解液と高分子からなる高分子ゲルを担持させたことを特徴とする複合高分子電解質膜。

【請求項2】 請求項1に記載の複合高分子電解質膜において、高分子ゲルの高分子成分が架橋構造を持つことを特徴とする複合高分子電解質膜。

【請求項3】 請求項1に記載の複合高分子電解質膜において、高分子ゲルの高分子成分が、構造式： $R_1 R_2 C = C R_3 COOR_4$ 、あるいは $R_1 R_2 C = C R_3 O COR_4$ （両式において、各Rは同一又は異なり、水素又は1価の有機基を示す）で表される化合物の重合体を含むことを特徴とする複合高分子電解質膜。

【請求項4】 請求項1に記載の複合高分子電解質膜において、高分子ゲルの高分子成分が、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体を含むことを特徴とする複合高分子電解質膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウム2次電池などの高エネルギー密度電池に使用できる高分子電解質膜に関する。

【0002】

【従来の技術】 携帯電子機器の発展に伴い、これら機器に電力を供給する電池が高い関心を集めている。中でもリチウム（リチウム金属・リチウムイオン）2次電池は最も高いエネルギー密度を有し、精力的に開発が進められている。このようなリチウム2次電池に対し、液漏れがなく、機器の隙間に実装できるような加工性を付与できる高分子固体電解質が興味を集めている。高分子固体電解質の膜は正極と負極の間に実装され、両極が互いに接触するのを防ぐと共に、両極間のイオン伝導の媒体になる。このような高分子固体電解質には高いイオン伝導性と機械的強度を付与することが求められている。このような高分子固体電解質には、配位基を持つ高分子と金属塩の錯体からなる高分子錯体型電解質が挙げられる。代表的なものとしては、ポリエチレンオキシド錯体がある。この種類の高分子電解質は、高分子の分子運動に伴いイオンが運ばれる。したがって、機械的強度は大きいものの、室温での分子運動は十分ではなく、イオン伝導度は0.1 mS/cmが限界であった。これに対して、有機電解液（有機溶媒／金属塩）を高分子に担持させた固体状の高分子ゲル電解質がある。このタイプの電解質では、電解液の含率を増やすことによりイオン伝導度を1 mS/cm台に上げることはできるが、同時に機械的強度が低下するという問題があった。高分子に架橋構造を導入することにより高分子支持体を補強することはできるが、その引張り強度は0.5 MPa以下にとどまっている〔例えば、D. R. マックファーレン（D. R. McFarlane）ほか、エレクトロキミカ アクタ（Electrochimi-

10

20

30

40

50

ca Acta）、第40巻、第2131頁（1995）参考照〕。

【0003】このような高分子ゲルの強度を飛躍的に向上する方法として、高分子ゲルを多孔質高分子膜に担持させて複合高分子電解質とする手法が挙げられる。多孔質高分子膜は、電解液を使用した通常のリチウム2次電池にセパレータとして使用されている。また、通常のリチウム2次電池では、セパレータ膜の空孔率が大きくなる程イオン伝導を担う電解液の分率が増加し、膜部分の実効的なイオン伝導度が大きくなる。このような多孔質膜の基材にはポリエチレンやポリプロピレンが好適に用いられてきたが、ポリエチレン、ポリプロピレン多孔質膜はポリエチレン、ポリプロピレンフィルム基材を延伸してフィルムの各微小部分を引き裂くことにより無数の微細孔を形成して作製される。同時に網目状になったフィルム基材自体も分子が配向・纖維化して強度も向上する。しかし、従来の多孔質ポリエチレン、ポリプロピレン膜では膜の空孔率を上げると強度が低下し、50%以上の空孔率で、電池の製造プロセスで望まれる10 MPa以上の引張り破断強度を維持することはできず、更に延伸と垂直方向には5 MPa以上の強度を得ることはできなかった。また、上記のような多孔質ポリエチレン、ポリプロピレン膜では、空孔率が下がると、高分子ゲル伝導路の幅が狭くなったり、伝導路の連続性が低下するという問題があった。これは、延伸で多孔質ポリエチレン、ポリプロピレン膜を作製する場合、空孔率が小さい場合孔径も小さくなることに起因する。したがって、空孔率が小さい場合には高分子ゲル成分（高分子ゲルあるいは高分子ゲル前駆体の成分）を多孔質高分子膜に導入するのは困難で、特に粘度が大きい高分子ゲルあるいは高分子ゲル前駆体を低空孔率（<50%）の多孔質膜に導入するのは難しかった。例えば、十分な強度を有するポリプロピレン製多孔質膜（空孔率=42%：厚さ25 μm）に高分子ゲル〔ポリエチレンオキシド（PEO）架橋体とLiAsF₆／エチレンカーボネート（EC）／プロピレンカーボネート（PC）／テトラグライム電解液の複合体〕を担持させた複合高分子電解質膜の例が報告されているが〔例えば、K. M. アブラハム（K. M. Abraham）ほか、ジャーナル オブ ジ エレクトロケミカル ソサイエティ（Journal of the Electrochemical Society）、第142巻、第683頁（1995）参考照〕、膜のイオン伝導度は、比較の高分子ゲル（PEO架橋体／LiClO₄／EC／PC）の2桁下に低下している。この例からもわかるように、空孔率あるいは孔径が小さい場合高分子ゲル成分の導入は困難で、特に高粘度な高分子ゲル成分が使えないなど、使用する高分子ゲル成分あるいはその組成について選択の範囲は小さくなり、また、製造プロセスにも特別な工夫をする必要があった。これに対して、高分子ゲル成分の電解液分率を極端に大きくして粘度を下げると共にイオン伝導度を上

げる手法もあるが、電池材料として使用中に該高分子ゲル成分がマトリクス多孔質膜から流出するという問題があつた。また、以上の問題に対してマトリクス多孔質膜の厚さを小さくして、高分子ゲル成分導入時の圧力損失を低減する方法が考えられるが、電池に使用したときの安全性を確保するために $10\mu\text{m}$ 以下にできなかつた。以上説明したように、これまで実用上望まれる $1\text{mS}/\text{cm}$ 以上のイオン伝導度と 10MPa 以上の引張り破壊強度を併せ持つ安定な固体状高分子電解質膜を得ることはできなかつた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような現状にかんがみてなされたものであり、その目的はイオン伝導性と機械的強度が高い高分子固体電解質を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明を概説すれば、本発明は複合高分子電解質膜に関する発明であつて、延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜の内部細孔中に有機電解液と高分子からなる高分子ゲルを担持させたことを特徴とする。

【0006】本発明者らは、前記目的を達成するため、複合高分子電解質の多孔質高分子膜基材について鋭意検討努力を重ねた結果、該高分子膜に延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)膜を使用し、高分子ゲルを担持させれば、イオン伝導度が高く、高強度の複合高分子電解質膜が得られることがわかつた。延伸多孔質(PTFE)膜は從来から多くの研究がなされており、高空孔率で高強度の膜が得られている。PTFEは結晶性が高く、それ自身が高い強度を持つことが知られている。延伸多孔質PTFE膜は、超高分子量(分子量 1000 万オーダー)のPTFE微粉末を溶融融着してできた前駆体を延伸することによって好適に得られる(特公昭56-45773号、同56-17216号各公報、米国特許第4187390号明細書参照)。この延伸処理を行ったときPTFE分子が配向して結晶化し、膜の強度が大幅に向上升す。また、PTFE微粉末の融着条件あるいは前駆体の延伸条件を制御することにより高空孔率でかつ高強度の膜を作製することができる。更に、2軸方向に延伸することにより、強度の異方性が少なく空孔率の大きな多孔質膜を作製することができる。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を具体的に説明する。本発明の複合高分子電解質用いる延伸多孔質PTFE膜の厚さは、リチウム電池などの高エネルギー密度電池への応用を考えると延伸多孔質PTFE膜の厚さは $10\mu\text{m}$ 以上が好ましく、また、膜内に高い充てん率で高分子ゲルを導入し $1\text{mS}/\text{cm}$ 以上の高いイオン伝導度を確保するには $400\mu\text{m}$ 以下、また、電池中で複合

高分子電解質が占める体積を減じるために好ましくは $40\mu\text{m}$ 以下が望まれる。延伸多孔質PTFE膜の空孔率については、イオン伝導度の観点から 40% 以上が望ましく、逆に強度の観点から 95% 以下が望まれる。使用的高分子ゲルにより異なるが、 $1\text{mS}/\text{cm}$ 以上のイオン伝導度を維持し、 10MPa 以上の機械的強度を得るには $50\sim92\%$ の空孔率が好適である。また、延伸多孔質PTFE膜空孔の最大孔径は $0.01\sim10\mu\text{m}$ が好適で、特に $0.2\sim2\mu\text{m}$ が望まれる。最大孔径が $0.01\mu\text{m}$ 未満では、多孔質膜中の高分子ゲルの導入が困難になる。一方、最大孔径が $10\mu\text{m}$ 超では、多孔質膜中に高分子ゲルを保持するのが困難になる。また、孔径が大きくなると機械的強度も低下するという問題があった。

【0008】本発明の複合高分子電解質膜の高分子ゲルに使用する電解液は、その用途によって異なり、特に限定されない。例えば、リチウム電池への応用を考えると、電解液の構成要素の金属塩には、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiNbF_6 、 LiSCN 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ 、 $\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)$ 、 LiAsF_6 等のリチウム塩が単独あるいは混合して用いられる。また、電解液の溶媒にはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、γ-オクタノイックラクトン、ジメチルカーボネート、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、スルホラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1,2-ジメトキシエタン、1,2-エトキシメトキシエタン、1,2-ジブトキシエタン、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、メチルアセテート等の非プロトン性溶媒及びこれらを含む混合物が好適に用いられる。なお、この電解液の濃度は、重量モル濃度で $0.01\sim5\text{mol/kg}$ とするのが好適である。

【0009】本発明の複合高分子電解質膜中の高分子ゲルの高分子成分には、極性の高い電解液と親和性のよいものが望まれる。例えば、構造式： $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_3\text{COOR}_4$ あるいは $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_3\text{OCOR}_4$ 〔各Rは同一又は異なり、水素又は1価の有機基を示す〕、アルキレンオキシド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、フッ化ビニリデン、塩化ビニル、メタクリル酸(及び金属塩)、アクリル酸(及び金属塩)、ビニルアルコール、塩化ビニリデン、エチレンイミン、ビニルアセテート、ビニルピロリドン、セルロースを含む重合体あるいはその誘導体が挙げられる。特に $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_3\text{COOR}_4$ あるいは $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_3\text{OCOR}_4$

〔各Rは前記のとおりである〕の重合体は、電解液の有機溶媒成分に好適に使われる低分子エステル化合物と共通のエステル基を含有するため、このような有機溶媒と良好な親和性を有している。したがって、 $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=$

$\text{CR}_3 \text{COOR}_4$ あるいは $\text{R}_1 \text{R}_2 \text{C}=\text{CR}_3 \text{OCOR}$ の重合体を含む高分子は、高分子ゲルの高分子成分として好適に使用することができる。また、電解液と高分子ゲルを形成するために、該高分子成分は共有結合あるいはイオン結合によるいわゆる架橋構造を持つことが望まれる。中でも、アクリロニトリルーブタジエン共重合体 (NBR) は、加熱処理等で架橋構造を形成できるため好適である。また、NBR は、高極性成分のアクリロニトリル含量を変えることにより極性を調整することができる、使用する電解液の極性に合せることにより、電解液と高分子成分の親和性を向上させることができる。また、架橋構造は、高分子鎖で親和性の良い有機基同志が凝集して結晶化するいわゆる「物理的架橋」も好適である。本発明の複合高分子電解質膜中の高分子ゲルの電解液含率は、該複合高分子電解質のイオン伝導度を 1 mS/cm 以上にするためには、最低 50 重量% 以上にしなければならない。また、高分子ゲル成分により異なるが、上記イオン伝導度を達成するためには、電解液成分含率は 60 重量% 以上にすることが好適である。

【0010】多孔質 PTFE 膜中に高分子ゲルを導入する方法は通常の方法でよく、特に限定されない。例えば、まず高分子ゲルの高分子成分を導入し、続いて電解液に浸漬することにより作製することができる。この場合は最初に、高分子成分あるいは反応性オリゴマーなどの高分子成分前駆体を溶解した溶液、あるいは分散した分散液を調製し、その中に多孔質 PTFE 膜を浸漬して高分子成分あるいは高分子成分前駆体を導入する。このプロセスを減圧状態で行うと、高分子成分あるいは高分子成分前駆体溶液、分散液の導入は促進される。次にこの膜を乾燥して、溶媒あるいは分散媒を除去する。このとき溶媒あるいは分散媒の除去は加熱あるいは真空処理、又は両者の組合せで行うのが好適である。このプロセスの後、高分子成分を導入した多孔質膜を電解液に浸漬して前記高分子成分を膨潤させて高分子ゲルを膜内に形成させる。上記の製造方法例において、多孔質膜を高分子成分あるいは高分子前駆体の溶液又は分散液に浸漬する過程の前に、予め電解液成分を該高分子成分溶液あるいは分散液に溶解しておいてよい。その場合、高分子成分あるいは高分子成分前駆体を導入した多孔質膜を電解液に浸漬するプロセスは省略することも可能となる。また、高分子前駆体を使用する場合、その高分子化あるいは架橋を行い高分子ゲルの高分子成分に転化するが、その過程は製造プロセスのどの段階で行ってもよく、特に制限はない。その場合、高分子成分前駆体は、既に高分子量になっていてよいし、高分子化反応により高分子化してもよい。同時に架橋反応により架橋結合を導入してもよい。また、高分子ゲルを直接多孔質 PTFE 膜中に導入する方法も挙げられる。この場合、加圧空気、減圧空気で導入を行うと好適に高分子ゲルを導入することができる。また、高分子成分前駆体を電解

液成分に溶解し、多孔質 PTFE 膜に導入した後、該高分子成分前駆体を高分子化・架橋して複合高分子電解質を作製してもよい。

【0011】本発明で使用する高分子ゲルでは、高分子成分前駆体を化学的に高分子化・架橋したり、高分子成分を化学的に架橋することが好適である。架橋構造を導入することにより、高分子ゲル中の電解液含量を増やしてもその流動性を抑え、半固体状態を維持することができると同時に高いイオン伝導度を得ることができる。ここで、化学的架橋とは高分子ゲルの高分子成分の分子鎖間が共有結合あるいはイオン結合で結びつけられている状態（高分子鎖間に複数の共有結合が存在してもよい）を意味し、このような架橋を引き起こす反応は通常の重合あるいは架橋反応でよく、対応する官能基にも特に制限はない。化学的架橋に関する反応は、加熱あるいは光・放射線照射で励起するのが好適である。また、反応性架橋剤あるいは反応開始剤、反応促進剤を加えて、高分子化、架橋を行ってもよい。その場合は、加熱を行ってもよいが必ずしも加熱を必要としない。また、以上述べたような高分子化あるいは架橋は、製造プロセスのどの段階で行ってもよく、特に制限はない。

【0012】リチウム電池等高エネルギー密度電池に本発明の複合高分子電解質膜を適用する場合には、電池構成材料と過度な反応を起こす反応性成分を取り除いておかなければならない。反応性成分の除去法には、加熱、真空乾燥あるいは抽出処理が好適に適用できる。

【0013】

【実施例】以下に本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

【0014】実施例 1

最初に、プロピレンカーボネート (PC) / エチレンカーボネート (EC) 等容積混合物 (無水) 1 kg に対して、LiPF₆ (無水) を 1 mol/l 溶解した電解液成分を調製した。この電解液 100 g に対して、アクリロニトリルーメチルアクリレート共重合体 (モル比 = 80 : 20 ; 重量平均分子量 = 200,000) 10 g を加え、アルゴン雰囲気下 120°C において完全に溶解させた。この際、加熱容器には還流器を付け、溶媒成分が蒸散しないようにした。温度を 120°C に保持したまま、高分子 / 電解液混合溶液中に、延伸多孔質 PTFE フィルム [(株) ジャパンゴアテック社製：最大孔径 0.5 μm、空孔率 80%、厚さ 25 μm] を浸漬し、素早く真空脱気して高分子ゲル成分を導入した。このようにして得られた延伸多孔質 PTFE フィルムをエルゴン雰囲気中に取り出し、-20°C まで徐冷し、この温度を維持して物理的架橋・ゲル化を行い、本発明の複合高分子電解質膜を得た。本実施例の複合高分子電解質膜を直徑 1 cm のステンレス円板電極で挟み、複素インピーダンス法でイオン伝導度を室温で測定したところ、1.2 mS/cm であった。また、引張り破断強度 (JIS K

7113準拠で測定)は膜面内どの方向にも12MPa以上であった。更に、本実施例の複合高分子電解質膜を1ヶ月放置した後、イオン伝導度を測定したところ、1mS/cm以上の伝導性を維持すると共に、引張り破断強度に変化はなかった。

【0015】実施例2

メチルエチルケトン450gの中に高分子ゲルの高分子成分として無水のNBR(アクリロニトリル/ブタジエン重量組成比=55/45:重量平均分子量:250000)50gと過酸化ベンゾイル0.2gを溶解した。この溶液の中に、延伸多孔質PTFE膜[ジャパンゴアテックス(株)製;最大孔径0.5μm、空孔率80%、厚さ25μm]を浸漬し、真空脱気してNBRを導入した。この膜を窒素雰囲気中50℃で6時間乾燥させた。次に温度を180℃に上げて2時間維持して高分子成分を架橋させた。一方、PC1kgに対してLiPF₆を1mol溶解した(いずれも無水)電解液成分を調整した。この電解液に上記NBR複合膜を12時間浸漬して本発明の複合高分子電解質膜を得た。本実施例の複合高分子電解質膜を直径1cmのステンレス円板電極で挟み、複素インピーダンス法でイオン伝導度を室温で測定したところ、1.1mS/cmであった。また、引張り破断強度(JIS K7113準拠で測定)は膜面内どの方向にも12MPa以上であった。更に、本実施例の複合高分子電解質膜を1ヶ月放置した後、イオン伝導度を測定したところ、1mS/cm以上の伝導性を維持すると共に、引張り破断強度に変化はなかった。

【0016】実施例3

実施例1のアクリロニトリル-メチルアクリレート共重合体の代りにアクリロニトリル-酢酸ビニル共重合体(モル比=85:15:重量平均分子量=200,000)10gを使用して、その他は実施例1と同様の部材及び分量を使用して、実施例1と同様の方法で本発明の複合高分子電解質膜を得た。本実施例の複合高分子電解質膜を直径1cmのステンレス円板電極で挟み、複素インピーダンス法でイオン伝導度を室温で測定したところ、1.1mS/cmであった。また、引張り破断強度(JIS K7113準拠で測定)は膜面内どの方向にも12MPa以上であった。更に、本実施例の複合高分子電解質膜を得た。

フロントページの続き

(72)発明者 山本 二三男

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本電信電話株式会社内

(72)発明者 加藤 博

東京都世田谷区赤堤一丁目42番5号 ジャパンゴアテックス株式会社内

*子電解質膜を1ヶ月放置した後、イオン伝導度を測定したところ、1mS/cm以上の伝導性を維持すると共に、引張り破断強度に変化はなかった。

【0017】比較例1

実施例1の高分子ゲル成分のみのフィルムを作製した。具体的には、120℃に加熱した高分子ゲル成分の溶液を基板にキャストし、-20℃に冷却して固化させて作製した。このフィルムの機械的強度を測定しようとしたが、延伸多孔質PTFEフィルムで補強されていないため、測定に必要な強度(0.1MPa以上)を有していなかった。

【0018】比較例2

実施例1の高分子ゲル成分を120℃に加熱し、(株)ヘキストセラニーズ社製延伸多孔質ポリプロピレンフィルム(セルガード™2500:空孔率<48%、最大孔径<0.2μm、厚さ=25μm)に実施例1の方法で真空含浸を試みたが、粘度が高いため導入できなかった。

【0019】比較例3

実施例2の高分子ゲル成分のみの膜を作製した。具体的には、NBRのメチルエチルケトン(MEK)溶液を基板にキャストし、その後の真空脱気から電解液含浸に至る作製方法は実施例2と同様にして本比較例の高分子電解質膜を得た。この膜の機械的強度を測定しようとしたが、延伸多孔質PTFE膜で補強されていないため、測定に必要な強度(0.1MPa以上)を有していなかった。

【0020】比較例4

実施例3の高分子ゲル成分のみのフィルムを作製した。具体的には、120℃に加熱した高分子ゲル成分の溶液を基板にキャストし、-20℃に冷却して固化させて作製した。このフィルムの機械的強度を測定しようとしたが、延伸多孔質PTFEフィルムで補強されていないため、測定に必要な強度(0.1MPa以上)を有していなかった。

【0021】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明により、イオン伝導性と機械的強度が高い高分子電解質膜を提供することができるという利点がある。

(72)発明者 虫明 直文

東京都世田谷区赤堤一丁目42番5号 ジャパンゴアテックス株式会社内

(72)発明者 和仁 崇行

東京都世田谷区赤堤一丁目42番5号 ジャパンゴアテックス株式会社内